ÜBER AROMATISCHE

ANTIMONVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

AUGUST REESE

AUS SOEST (WESTFALEN).

SOEST, 1885.

DRUCK VON ED. ROCHOL Wwe.

ÜBER AROMATISCHE

ANTIMONVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

AUGUST REESE

AUS SOEST (WESTFALEN).

SOEST, 1885.

DRUCK VON ED. ROCHOL WWE.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0113

Der

Familie Walther

zu Soest, Westfalen,

in

Dankbarkeit

gewidmet

von

August Reese.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaëlis im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Vom Gefühle der Dankbarkeit geleitet, halte ich es für meine Pflicht, meinem hochgeehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. A. Michaëlis, für seine stete Teilnahme an meinen Untersuchungen, für seine fortdauernde Unterstützung in Rat und Tat, sowie für die gütige Ueberlassung des gesammten Arbeitsmaterials auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

Inhalt.

Einleitung.

I. Triphenylphosphin.

II. Triphenylarsin.

III. Aromatische Antimonverbindungen.

a. Geschichte der organischen Antimonverbindungen.

b. Triphenylstibin und dessen Derivate.

c. Diphenylantimonverbindungen.

d. Tritolylstibin und dessen Derivate.

Einleitung.

Von solchen tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe, in welchen alle drei Radicale der aromatischen Reihe angehören, waren bis vor kurzem nur das Triphenylamin $(C_6 H_5)_3 N$ und das Triphenylarsin $(C_6 H_5)_3 As$ bekannt. Ersteres wurde von Merz und Weith durch Einwirkung von Brombenzol auf Kaliumanilin $C_6 H_5 NK_2$, letzteres von Michaëlis und La Coste durch Erhitzen von Phenylarsenoxyd erhalten:

$$C_6 H_5 NK_2 + 2 C_6 H_5 Br. = (C_6 H_5)_3 N + 2 K Br.$$
$$3 C_6 H_5 As O = (C_6 H_5)_3 As + As_2 O_3.$$

Später gelang es A. Michaëlis und L. Gleichmann*, auch das tertiäre Phosphin $(C_6 H_5)_3 P$ darzustellen und zwar nach einer Methode, die schon lange von Fittig zur Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen angewandt war: Einwirkung von metallischem Natrium auf zwei chlor- oder bromhaltige Verbindungen, denen das Halogen unter Vereinigung der Reste entzogen wurde. In diesem Fall wurde metallisches Natrium mit einem Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol, das mit Aether verdünnt war, zusammengebracht. Das Phosphin entsteht dabei nach der Gleichung:

$$2 C_6 H_5 Br + C_6 H_5 P Cl_2 + 4 Na = (C_6 H_5)_3 P + 2 Na Cl + 2 Na Br.$$

Es lag der Gedanke nahe, dass eine ähnliche Reaction auch bei Anwendung von Phosphorchlorür statt des Phosphenylchlorids eintreten werde und dass in diesem Fall sich die Reaktion auch auf andere anorganische Chloride, zunächst auf Arsenchlorür und Antimonchlorür werde ausdehnen lassen. Ich werde im folgenden zeigen, dass dies in der Tat der Fall ist, und dass die Reaction in den meisten Fällen in ganz glatter Weise verläuft, so dass das Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin sich

* Berl. Berichte. XV. 6.

leichter erhalten lassen, als die entsprechenden Verbindungen in der Fettreihe.

Da das Triphenylphosphin und Triphenylarsin schon ziemlich eingehend untersucht sind, so habe ich mich hauptsächlich mit dem bis jetzt noch nicht dargestellten Triphenylstibin beschäftigt. Von den beiden ersteren Verbindungen gebe ich im folgenden nur die von mir gefundene bequemere Darstellungsweise an.

Triphenylphosphin $(C_6 H_5)_3 P$.

Wie schon oben angeführt, lässt sich diese Verbindung durch Einwirkung von metallischem Natrium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und Brombenzol erhalten. Sie entsteht dabei nach der Gleichung:

$$P Cl_3 + 3 C_6 H_5 Br + 6 Na = (C_6 H_5)_3 P + 3 Na Br + 3 Na Cl.$$

Zur Ausführung des Versuches wird Phosphorchlorür mit entsprechender Menge Brombenzol und in dünne Scheiben geschnittenem Natrium zusammengebracht und, um die sehr bald eintretende heftige Reaktion möglichst zu mässigen, mit ziemlich viel wasserfreiem Aether*, etwa dem vierfachen Volumen, verdünnt; ausserdem wird das mit einem Rückflusskühler verbundene Gefäss in kaltes Wasser gestellt; später kann die völlige Umsetzung durch Erwärmen unterstützt werden.

Alsdann wird die ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand mehrmals mit Aether ausgezogen, filtrirt und aus dem Wasserbade destillirt; es bleibt dann eine dicke, ölige Flüssigkeit zurück, die beim Stehen fast völlig erstarrt. Durch Abpressen mittelst Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether wird reines Triphenylphosphin erhalten in durchsichtigen glasglänzenden Prismen oder Tafeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; der Schmelzpunkt liegt bei 78°. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,200 gr. Substanz gaben 0,605 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,165 gr. Kohlenstoff und 0,105 gr. Wasser, entsprechend 0,0116 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_6 H_5)_3 P$:	Gefunden:
C 82,44	82,50 pCt.
H 5,73	5,80 „

Ein Versuch durch Erhitzen entsprechender Mengen von Triphenylphosphin und Phosphorchlorür im zuge-

* Wendet man hierbei als Verdünnungsmittel Benzol statt Aether an, so erhält man kein oder doch nur sehr wenig Triphenylphosphin.

schmolzenen Rohr zu Monophenylphosphorchlorür und Diphenylphosphorchlorür zu gelangen, gemäss der Gleichungen:

$$(C_6\ H_5)_3\ P + 2\ P\ Cl_3 = 3\ C_6\ H_5\ P\ Cl_2$$
$$2\ (C_6\ H_5)_3\ P + P\ Cl_3 = 3\ (C_6\ H_5)_2\ P\ Cl$$

misslang, indem auch bei hoher Temperatur keine Veränderung eintrat; ebenso war es erfolglos, durch Znsammenbringen von Brombenzol, Phosphorchlorür und Natrium in entsprechend anderen Verhältnissen Phosphenylchlorid und Diphenylphosphorchlorür zu erhalten.

Tritolylphosphin $(C_7\ H_7)_3\ P$.

Da die oben angeführte Reaktion, durch welche ich zu Triphenylphosphin gelangte, so glatt verlaufen war, versuchte ich ganz analog Tritolylphosphin darzustellen aus entsprechenden Mengen Phosphorchlorür, Bromtoluol und Natrium, verdünnt mit Aether. Als Bromtoluol wandte ich das Gemisch von Para und Orthobromtoluol an, wie es beim direkten Bromiren des Toluols bei Gegenwart von Jod erhalten wird, in der Hoffnung, die entstehenden isomeren Phosphine später durch Krystallisation trennen zu können, ähnlich wie dies bei den Quecksilbertolylen der Fall ist. Die sofort eintretende heftige Reaktion wurde durch Einstellen in kaltes Wasser am Rückflusskühler gemässigt und das erhaltene Product mit Aether mehrfach ausgezogen, filtrirt und der überschüssige Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine dicke, ölige Flüssigkeit, die auch nach längerer Zeit und durch Abkühlen auf 20° nicht crystallinisch erstarrte; auch durch Destillation liess sich daraus nichts festes abscheiden. Dass in der Tat ein Tritolylphosphin oder ein Gemisch zweier isomerer Phosphine vorlag, ergab sich durch Ueberführung in das

Tritolylphosphin-Quecksilberchlorid

$$(C_7\ H_7)_3\ P.\ Hg\ Cl_2,$$

durch Auflösen in Alkohol und Fällen mittelst Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung. Der Niederschlag wurde getrocknet und eine Quecksilberbestimmung vorgenommen; und zwar wurde die Substanz mit Natronkalk verbrannt, das Quecksilber unter Wasser aufgefangen, gewaschen und getrocknet. 0,4825 gr. Substanz gaben 0,1680 gr. metallisches Quecksilber.

Berechnet für $(C_7 H_7)_3 P Hg Cl_2$:	Gefunden:
H 34,78	34,80 pCt.

Ein Versuch, zu einem Diphenyltolylphosphin zu gelangen, nach der Gleichung:

$$C_7 H_7 P Cl_2 + 2 C_6 H_5 Br + 4 Na =$$
$$(C_7 H_7) (C_6 H_5)_2 P + 2 Na Cl + 2 Na Br,$$

hatte insofern keinen Erfolg, als sich nach normal verlaufender Reaktion wieder ein Oel ausschied, das sich nicht in feste Form bringen liess. Ebenso erhielt ich das gleiche ölige Produkt, als ich Tritolylphosphin darzustellen versuchte aus Tolylphosphorchlorür, Brombenzol und Natrium, verdünnt mit Aether:

$$C_7 H_7 P Cl_2 + 2 C_7 H_7 Br + 4 Na =$$
$$(C_7 H_7)_3 P + 2 Na Br + 2 Na Cl.$$

Wahrscheinlich ist es deshalb notwendig, dass man zur Darstellung krystallisirter tertiärer Tolylphosphine von reinem Para-, Ortho- oder Meta-Bromtoluol ausgehen muss; möglicherweise ist es grade das Orthobromtoluol, das zur Bildung der flüssigen oder harzigen Substanz Veranlassung gibt. Dahin zielende Versuche würden mich jedoch zu weit von meinem eigentlichen Thema abgelenkt haben:

Triphenylarsin $(C_6 H_5)_3 As$.

Analog dem Triphenylphosphin wurde Triphenylarsin dargestellt, durch Zusammenbringen von Arsenchlorür, Brombenzol und Natrium, verdünnt mit Aether, gemäss der Gleichung:

$$As Cl_3 + 3 C_6 H_5 Br + 6 Na =$$
$$(C_6 H_5)_3 As + 3 Na Cl + 3 Na Br.$$

Auch hierbei tritt sofort heftige Reaktion ein, welche durch Einstellen in kaltes Wasser gemässigt werden muss. Nach Abziehen des Aethers wird die Masse durch Reiben sofort fest und liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reines Triphenylarsin. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat: 0,2665 gr. Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,6915 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,188590 gr. Kohlenstoff und 0,122 gr. Wasser, entsprechend 0,013555 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_6 H_5)_3$ As:	Gefunden:
C 70,58	70,73 pCt.
H 4,90	5,08 „

Wie schon von W. La Coste* angegeben, bildet das Triphenylarsin grosse, farblose, durchsichtige, glasglänzende Tafeln; es ist unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol löslich, und wird namentlich aus letzterem Lösungsmittel beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure in grossen Krystallen erhalten. Sowie die Reaktion einfach verläuft, ist auch die Ausbeute eine sehr ergiebige; ich erhielt beispielsweise aus 19,0 angewandten Brombenzols 23,0 Triphenylarsin. Von letzterem ausgehend, gelangte ich zu Mono- und Diphenylarsenchlorür nach folgenden Reaktionen:

$$2\ As\ Cl_3 + (C_6 H_5)_3\ As = 3\ C_6 H_5\ As\ Cl_2 \text{ und}$$
$$C_6 H_5\ As\ Cl_2 + (C_6 H_5)_3\ As = 2\ [(C_6 H_5)_2\ As\ Cl].$$

Monophenylarsenchlorür $C_6 H_5\ As\ Cl_2$.

Triphenylarsin wurde mit etwas überschüssigem Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 250° erhitzt und der Röhreninhalt der fractionirten Destillation unterworfen. Das zwischen 240—260° übergehende, schon durch seinen die Schleimhäute reizenden Geruch kenntliche Monophenylarsenchlorür wurde, um dessen Bildung zu constatiren, durch Einleiten von Chlor in das Monophenylarsentetrachlorid übergeführt und dieses durch Wasser zerlegt. Nachdem die Salzsäure abgedampft war, krystallisirte aus heissem Wasser mit allen charakteristischen Eigenschaften die Monophenylarsinsäure heraus.

Diphenylarsenchlorür $(C_6 H_5)_2\ As\ Cl$.

In ähnlicher Weise liess sich das Diphenylarsenchlorür erhalten durch Erhitzen von Monophenylarsenchlorür mit Triphenylarsin im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 300°. Die Hauptmenge, das gebildete Diphenylarsenchlorür, destillirte zwischen 290—310° über; in letzteres wurde so lange Chlor eingeleitet, bis es zu einer gelblichen, harten Masse von Diphenylarsentrichlorid erstarrt war, darauf mit Wasser in Diphenylarsinsäure übergeführt, vollständig zur

* Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.

Trockne verdampft und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Säure nochmals mit demselben Lösungsmittel behandelt und hieraus in langen Nadeln erhalten.

0,2395 gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4845 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,132 136 gr. Kohlenstoff und 0,0955 gr. Wasser, entsprechend 0,010 611 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_6 H_5)_2 As O_2 H$:		Gefunden:
C	54,96	55,17 pCt.
H	4,21	4,43 „

Tritolylarsin $(C_7 H_7)_3 As$ darzustellen wurde auch versucht aus Arsenchlorür, Bromtoluol (Gemisch von Para und Orthobromtoluol) und Natrium, verdünnt mit Aether, nach der Gleichung:

$$As Cl_3 + 3 C_7 H_7 Br + 6 Na = (C_7 H_7)_3 As + 3 Na Br + 3 Na Cl;$$

es resultirte aber wieder, wie beim Tritolylphosphin, eine dicke ölige Masse, welche nicht fest werden wollte.

Aromatische Antimonverbindungen.

Eine weitere Ausdehnung meiner Versuche auf Antimonchlorür, Brombenzol und Natrium führte mich auf einen Körper, das Triphenylstibin, mit dem ich mich hauptsächlich beschäftigte, da er sich durch ungemeine Reaktionsfähigkeit auszeichnet und auch aromatische Stibine bis dahin noch nicht dargestellt waren. Bevor ich indessen näher darauf eingehe, sei es mir gestattet, eine kurze Uebersicht über Literatur der bis jetzt bekannten organischen Antimonverbindungen zu geben, da die von mir gefundenen aromatischen Stibine ersteren vielfach analog zusammengesetzt sind.

Die ersten organischen Antimonverbindungen wurden im Jahre 1850 von Loewig und Schweizer* entdeckt. Anregung zu diesen Versuchen gab Frankland**, der bei seinen ausführlichen Arbeiten über die Isolirung organischer Radikale im Jahre 1849 auf die auffallende Aehnlichkeit der Functionen dieser Radikale und des Wasserstoffs hinwies und dabei die Vermuthung aussprach, dass sich durch Ersetzung des Wasserstoffs im Antimonwasserstoff durch Radikale der Fettreihe organische Antimonverbindungen erhalten liessen, auch schon auf die Möglichkeit der Darstellung phenylirter Antimonverbindungen hinwies. Loewig und Schweizer fanden das Antimontriaethyl $(C_2 H_5)_3 Sb$ nach einer der allgemeinen Methoden zur Darstellung metallhaltiger Radikale, durch Einwirkung von Antimonkalium auf Jodaethyl und beschrieben es als ein wasserklares, äusserst dünnflüssiges, das Licht ziemlich stark brechendes Fluidum von unangenehm zwiebelartigem Geruch, welches an die Luft gebracht, dicken weissen Rauch verursacht und nach einigen Augenblicken mit blendend weisser, stark leuchtender Flamme verbrennt. Das Antimontriaethyl zeichnet sich durch grosse Reaktionsfähigkeit aus, es vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, teilweise unter Feuererscheinung, mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und den Halogenen. So entsteht das

---

* Ann. Ch. Pharm. 75 S. 315.
** Ebendaselbst 70 S. 213.

Antimonaethyloxyd Sb $(C_2 H_5)_3$ O, neben antimonigsaurem Antimonaethyloxyd Sb $(C_2 H_5)_3$ O + $Sb_2 O_3$, bei langsamer Oxydation des Antimonaethyls an der Luft und wird von ersterem getrennt durch wiederholte Behandlung mit Aether; oder man erhält es auch beim Schütteln einer alkoholischen Antimontriaethyl-Lösung mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd. Das Stibtriaethylsulfür $(C_2 H_5)_3$ Sb S bildet sich schon durch Zusammenbringen von Schwefel und Stibtriaethyl unter Wasser und stellt eine silberglänzende Krystallmasse dar; auffallender Weise konnte ich, entgegengesetzt dieser so einfachen Darstellungsweise, zu der entsprechenden Schwefelverbindung des Triphenylstibins nicht gelangen. Mit den Halogenen vereinigt sich das Stibtriaethyl augenblicklich unter Wärme-Entwickelung und zwar scheidet sich das Antimontriaethyljodür $(C_2 H_5)_3$ Sb J_2 in langen Nadeln aus, während das Chlorür und Bromür Oele bilden.

Antimonmethyle wurden im Anschluss an die Untersuchungen über Antimonaethyle im Jahre 1851 von Landolt* entdeckt und genauer untersucht. Er erhielt das Antimontrimethyl (C $H_3)_3$ Sb, wie Loewig das Antimontriaethyl, durch Behandeln von Jodmethyl mit Antimonkalium, ferner durch Erhitzen von Jodstibmethylium und Antimonkalium. Buckton** gelangte dazu durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Jodstibmethylium. Das Stibmethyl verhält sich sowohl seinen physikalischen Eigenschaften, als auch seinen Verbindungsverhältnissen nach dem Antimontriaethyl vollkommen analog. Wie dieses vereinigt es sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod und auch hier herrschen im Allgemeinen übereinstimmende Eigenschaften mit den entsprechenden Stibaethyl-Verbindungen; als Hauptunterschied wäre anzuführen, dass das Chlorid und Bromid feste Körper sind, während die entsprechenden Antimontriaethyl-Derivate, wie oben angegeben, sich ölig abscheiden.

* Ann. Ch. Ph. 78 S. 91.
84 S. 44.
J. pr. Ch. 84 S. 328.

** Jahresber. 1860. S. 371.
1863. S. 469.

Antimonmethylium-Verbindungen wurden von Landolt* zufällig bei der Darstellung des Antimonmethyls erhalten; er fand nämlich, dass die durch Destillation von Antimonkalium und Jodmethyl erhaltenen zwei Schichten sich nach kurzer Zeit vereinigten und zu einer krystallinischen Masse von Antimontetramethyljodür $(C H_3)_4$ Sb J erstarrten. Auch Loewig und Schweizer hatten Krystalle von Jodstibaethylium bei Darstellung des Antimontriaethyls beobachtet, hielten dieselben aber für Triaethylstibindijodid. Die Antimontetrametyl-Verbindungen sind denen des Kaliums in vielen Beziehungen ähnlich, leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Weingeist und beinahe ganz unlöslich in Aether. Sie sind nicht giftig und verhalten sich auch gegen Reagentien genau wie die Kalium-Derivate; erst nach langem Einleiten von Schwefelwasserstoff entsteht ein Niederschlag von Schwefelantimon.

Stibmethyliumoxydhydrat $(C H_3)_4$ Sb O H bildet sich bei Zersetzung des Joduers durch frisch gefälltes Silberoxyd; es gibt mit Säuren Salze, verhält sich überhaupt vollkommen analog dem Kalihydrat.

Stibmethyliumsulfür $[Sb (C H_3)_4]_2$ S wird als ein grünes, merkaptanähnlich riechendes Pulver erhalten, indem man die Hälfte einer weingeistigen oder wässrigen Lösung des Stibmethyliumoxydhydrats mit Schwefelwasserstoff sättigt, die andere Hälfte zusetzt und rasch eindampft.

Antimontetramethylbromür Sb $(C H_3)_4$ Br entsteht leicht aus heisser Lösung des Joduers durch Zersetzung mit Bromquecksilber; ebenso erhält man das Chloruer. Endlich das

Antimontetramethyljodür Sb $(C H_3)_4$ J kann, ausser durch Zusammenbringen von Jodmethyl und Stibmethyl, auch durch Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140° erhalten werden.

Im Jahre 1856 stellte Loewig* Antimontetraethyl-Verbindungen dar, in mancher Beziehung ähnlich den Methyliumderivaten.

---

* Ann. Ch. Pharm. 78 S. 91.
** Ann. Ch. Ph. 97 S. 322.

Antimontetraethylbromür $Sb\ (C_2\ H_5)_4\ Br$ bildet weisse Nadeln, die beim Verdunsten der mit Bromwassserstoffsäure gesättigten Lösung des Stibaethyliumoxyds entstehen; auf entsprechende Weise unter Anwendung von Salzsäure erhielt Loewig das

Antimontetraethylchlorür $Sb\ (C_2\ H_5)_4\ Cl$, welches nadelförmige, leicht zerfliessliche Krystalle bildet.

Antimontetraethyljodür $Sb\ (C_2\ H_5)_4\ J + 1^1/_2\ H_2\ O$ entsteht beim Erhitzen von Jodaethyl mit Antimonaethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, während das Antimontetraethyloxydhydrat $Sb\ (C_2\ H_5)_4\ O\ H$, wie die betreffende Methylium-Verbindung, durch Zersetzung des Jodürs mit Silberoxyd erhalten wurde.

Fast zu gleicher Zeit wurden auch Antimonamyle dargestellt und namentlich von Berlé* untersucht, dessen Untersuchungen den Angaben von Cramer** oft vollständig widersprechen. So will ersterer einen dem Kakodyl entsprechenden Körper Antimondiamyl $Sb\ (C_5\ H_{11})_2$ erhalten haben, indem er das Einwirkungsproduct von Jodamyl und Antimonkalium der Destillation im Kohlensäurestrom unterwarf; Cramer indessen erhielt bei gleicher Operation Antimontriamyl. Ferner ist das durch Behandlung von Antimonkalium mit Jodamyl dargestellte Antimontriamyl $Sb\ (C_5\ H_{11})_3$ nach Berlé eine zähe Masse, von aromatischem Geruch, das Cramer'sche dagegen ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit.

Stibamylbromür $Sb\ (C_5\ H_{11})_3\ Br_2$ bildet sich durch Zusatz von Brom zu einer ätherischen Lösung von Antimontriamyl; Antimontriamylchlorür $Sb\ (C_5\ H_{11})_3\ Cl_2$ und Antimontriamyljodür $Sb\ (C_5\ H_{11})_3\ J_2$ werden durch Auflösen des Oxyds in Salzsäure resp. Jodwasserstoffsäure erhalten, während das Oxyd bei langsamem Verdunsten einer ätherischen Lösung von Stibamyl entsteht.

Die ersten Antimon-Verbindungen mit verschiedenen Radikalen sind von Landolt*** dargestellt und wurden im Jahre 1857 von Friedlaender*** genauer untersucht. Aus-

* J. pr. Chem. S. 385.

** Jahresber. 55 S. 590.

*** J. pr. Chem. 70 S. 449.

gangsproduct für die allein bekannten Antimonmethyltriaethylium-Verbindungen ist das Antimonmethyltriaethyliumjodür Sb (C H_3) (C_2 H_5)$_3$ J, dargestellt durch allmähliche Zugabe von Jodmethyl zu Stibaethyl und Wasser im Kohlensäurestrom, bis der Geruch von Stibaethyl verschwindet.

Antimonmethyltriaethyliumchlorür Sb (C_2 H_5)$_3$ C H_3 Cl wird durch Behandeln von Antimonmethyltriaethyliumoxydhydrat mit Salzsäure erhalten und dieses durch Zersetzen des Jodürs mit Silberoxyd oder des schwefelsauren Salzes mit Baryt. Das Antimonmethyltriaethyliumoxydhydrat verbindet sich mit sämmtlichen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Salzen, die alle in Weingeist und Wasser löslich sind.

Die neuesten Versuche auf diesem Gebiete rühren von W. C. Williams* her, der im Jahre 1876 einige Verbinduugen von Pentachlorantimon mit Alkoholen und Aethern darstellte, und zwar durch Zusammenbringen der Antimon-Verbindung mit dem betreffenden Alkohol oder Aether und Umkrystallisiren. Diese Verbindungen sind jedoch ganz anderer Art und gehören nur indirect hierher.

---

* Berl. Ber. 9 II 35b.

Triphenylstibin $(C_6 H_5)_3 Sb$.

Die Darstellung des Triphenylstibins wurde zuerst versucht, analog der des Triphenylphosphins, durch Behandlung eines mit wasserfreiem Aether verdünnten Gemisches von Antimonchlorür und Brombenzol mit Natrium, nach der Gleichung:

$$Sb\ Cl_3 + 3\ C_6 H_5 Br + 6\ Na = (C_6 H_5)_3\ Sb + 3\ Na\ Br + 3\ Na\ Cl.$$

Es trat nur schwache Reaktion ein und es bildete sich auch nur eine minimale Menge einer chlorhaltigen Antimon-Verbindung. Darauf wurde wasserfreies Benzol als Verdünnungsmittel genommen; jetzt trat sofort heftige Reaktion ein, welche durch Einstellen in kaltes Wasser am Rückflusskühler gemässigt wurde; nach etwa zwölf Stunden wurde, um eine völlige Umsetzung zu erzielen, einige Zeit erwärmt. Nach Abdestilliren des Benzols schied sich eine Masse aus, die, wie sich bei der Untersuchung herausstellte, ein Gemenge verschiedener Körper war. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure löste sich zunächst hierin eine Verbindung auf und schied sich beim Erkalten in Nadeln wieder aus. Es war dieses, wie ich gleich hier hervorheben will, Diphenylstibinchlorid $(C_6 H_5)_2\ Sb\ Cl_3$, worauf ich später noch zurückkommen werde. Der Rückstand war auch nicht das gewünschte Triphenylstibin allein, sondern es hatte sich auch Triphenylstibinchlorid $(C_6 H_5)_3\ Sb\ Cl_2$ und -bromid $(C_6 H_5)_3\ Sb\ Br_2$ gebildet, nach den Gleichungen:

$$Sb\ Cl_3 + 3\ C_6 H_5 Br + 4\ Na = (C_6 H_5)_3\ Sb\ Br_2 + 3\ Na\ Cl + Na\ Br \text{ und}$$

$$Sb\ Cl_3 + 3\ C_6 H_5 Br + 4\ Na = C_6 H_5\ Sb\ Cl_2 + 3\ Na\ Br + Na\ Cl;$$

ausserdem war auch etwas Oxyd $(C_6 H_5)_3\ Sb\ O$ entstanden, wahrscheinlich, weil dem Natrium stets etwas Natron anhängt. Um nun namentlich die Bildung von Chlorid und Bromid zu vermeiden, wurde ein grosser Ueberschuss von

Natrium angewandt; diesmal blieb nach normal verlaufender Reaktion und Abziehen des überschüssigen Benzols eine ölige Flüssigkeit zurück, welche sehr bald fest wurde und anscheinend aus reinem Triphenylstibin bestand, da sie weder Chlor noch Brom enthielt, beides aber unter Wärmeentwicklung addirte. Die Bildung von Chlorid und Bromid war auf diese Weise vermieden, bei Behandlung mit Petroleumäther aber, der das Triphenylstibin sehr leicht löst, setzte sich wieder ein geringer Rückstand von Oxyd ab. Auf Grund aller dieser Versuche und auf Grund der später gefundenen Tatsache, dass das Triphenylstibinchlorid und -bromid in Ammoniakflüssigkeit löslich sind und durch Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung zu Triphenylstibin reducirt werden $[(C_6\ H_5)_3\ Sb\ Cl_2 + H_2\ S = (C_6\ H_5)_3\ Sb + S + 2\ H\ Cl]$, wurde jetzt ein Verfahren angewandt, welches völlig reines Triphenylstibin, ohne jeglichen Verlust, lieferte.

Vierzig Gramm Antimonchlorür und sechzig Gramm Brombenzol werden in etwa dem vierfachen Volumen wasserfreien Benzols gelöst, fünfzig Gramm in Scheiben geschnittenem Natrium hinzugebracht und, nachdem die zuerst eintretende heftige Reaktion sich gemässigt, einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Darauf wird abfiltrirt, das Benzol völlig abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol vermischt; durch Zusatz von conc. Salzsäure wird alsdann alles Oxyd in Chlorid übergeführt und etwa gebildetes Diphenylstibinchlorid in Lösung gebracht. Nach Abgiessen und wiederholtem Behandeln mit salzsäurehaltigem Alkohol übergiesst man den Rückstand mit alkoholischem Ammoniak, so dass der grösste Teil gelöst wird, und leitet nun anhaltend Schwefelwasserstoff ein.

Das Triphenylstibin sammelt sich dann auf dem Boden anfangs als Oel, welches aber bald fest wird. Umkrystallisirt wird es am besten aus Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether; man erhält es auf diese Weise in glasglänzenden Tafeln oder Prismen, die in Wasser und Salzsäure unlöslich, schwer in Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Aether, Petroleumaether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform sind. Im reinen Zustand ist es vollkommen geruchlos; der Schmelzpunkt liegt bei 48°. Es destillirt bei etwa 360° wesentlich unverändert über;

das spezifische Gewicht wurde gefunden bei der ersten Bestimmung gleich 1,4945, bei der zweiten gleich 1,5081 bei 12°. Mit Quecksilberchlorid bildet es nicht, wie das Triphenylphosphin und -arsin, eine Doppelverbindung von Triphenylstibin-Quecksilberchlorid, sondern der entstandene Niederschlag besteht im wesentlichen aus Quecksilbermonophenylchlorid, worauf ich später noch zurückkommen werde.

Eine vollständige Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0,2215 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,501 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,13666 gr. Kohlenstoff und 0,085555 gr. Wasser, entsprechend 0,009500 gr. Wasserstoff.
2. 0,202 gr. Substanz verbrannt gaben 0,4565 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,12450 gr. Kohlenstoff und 0,0755 gr. Wasser, entsprechend 0,008388 gr. Wasserstoff.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz in einem kleinen Glasrohre, das an der einen Seite ausgezogen war, mit gekörntem Natronkalk gemengt und im Sauerstoffstrom langsam verbrannt; der Röhreninhalt alsdann im Ueberschuss von Salzsäure gelöst und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefüllt. Das getrocknete Schwefelantimon wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als $Sb_2 O_4$ gewogen.

0,903 gr. Substanz gaben 0,3825 gr. $Sb_2 O_4$ = 0,301973 gr. Antimon.

Berechnet für Triphenylstibin, wobei das Atomgewicht für Antimon gleich 120 angenommen wurde:

Berechnet:	Gefunden:		
	1	2	
C 61,53	61,68	61,63	pCt.
H 4,27	4,28	4,15	„
Sb 34,18	33,44	—	„
100,00	99,40		

Mit den Halogenen verbindet sich das Triphenylstibin sehr leicht, teilweise unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Triphenylstibindichlorid $(C_6 H_5)_3 Sb Cl_2$.

Es wird dargestellt durch Lösen von Triphenylstibin in Aether und Einleiten von Chlor: das Chlorid scheidet sich sofort aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein in langen Nadeln erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer in Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

Einer Analyse zufolge gaben 0,2685 gr. Substanz beim Verbrennen mit chromsauren Blei 0,5045 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,137727 gr. Kohlenstoff und 0,0870 gr. Wasser, entsprechend 0,009666 gr. Wasserstoff.

0,4095 gr. Substanz gaben 0,2835 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,070134 gr. Chlor;

0,4515 gr. Substanz gaben 0,306 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,07510 gr. Chlor.

Berechnet für $(C_6 H_5)_3 Sb Cl_2$:		Gefunden:		
		1	2	
C	51,30	51,29	—	pCt.
H	3,56	3,6	—	„
Cl	16,82	17,12	16,63	„
Sb	28,43	—	—	„
	100,00			

Triphenylstibindibromid $(C_6 H_5)_3 Sb Br_2$.

Triphenylstibin wird in Eisessig gelöst und dann unter Umschütteln Brom zugesetzt: in dem Masse, wie letzteres zugefügt wird, fällt auch das gebildete Bromid als weisses, krystallinisches Pulver nieder und zwar wird so lange Brom zugegeben, als die obenstehende Flüssigkeit sich noch entfärbt. Darauf trocknet man den Niederschlag und krystallisirt ihn um, am besten aus Benzol, woraus man das Bromid in sehr schönen, glasglänzenden, massiven Krystallen, anscheinend schiefen rhombischen Prismen, erhält; aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°.

Das Triphenylstibindibromid ist unlöslich in Wasser, Salzsäure, Petroleumäther, Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Eine Analyse ergab:

1. 0,2610 gr. Substanz gab beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,409 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,111545 gr. Kohlenstoff und 0,0695 gr. Wasser, entsprechend 0,007722 gr. Wasserstoff;
2. 0,8355 gr. Substanz gab 0,614 gr. Bromsilber, entsprechend 0,261276 gr. Brom.

Berechnet für $(C_6 H_5)_3 Br_2$:		Gefunden:	
C	42,27	42,73	pCt.
H	2,93	2,95	„
Br	31,31	31,25	„
Sb	23,48	—	„
	100,00		

Triphenylstibindijodid $(C_6 H_5)_3 Sb J_2$.

Zu einer Lösung von Triphenylstibin in Petroleumäther wird so lange Jod, in gleicher Weise gelöst, zugesetzt, als sich letzteres noch entfärbt; es fällt das Jodid sofort als weisse, flockige Masse heraus. Abfiltrirt und getrocknet, wird es am besten aus einer Mischung von Petroleumäther und Benzol umkrystallisirt. Es bildet glänzend weisse Tafeln, mit einem Stich ins Gelbe; der Schmelzpunkt liegt bei 153°. Unlöslich ist es in Wasser, Aether, Alkohol und Potroleumäther, leicht löslich dagegen in Benzol. Die Elementaranalyse ergab:

0,270 gr. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt gaben 0,3525 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,096136 gr. Kohlenstoff und 0,063 gr. Wasser, entsprechend 0,007000 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_6 H_5)_3 Sb J_2$:		Gefunden:	
C	35,70	35,60	pCt.
H	2,47	2,55	„
J	41,99	—	„
Sb	19,83	—	„
	100,00		

Triphenylstibinhydroxyd

$(C_6 H_5)_3 Sb O, H_2 O$ oder $(C_6 H_5)_3 Sb (O H)_2$.

Triphenylstibindibromid wurde in alkoholisches Kali eingetragen und bis zur völligen Umsetzung gekocht.

Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltrirt und in die alkoholische Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, bis alles Kali als Carbonat ausgefällt war. Um das etwa mit in den Niederschlag übergegangene Oxyd zu erhalten, wurde ersterer in Wasser gelöst und auf diese Weise das kohlensaure Kali entfernt; der Rückstand wurde mit der alkoholischen Lösung vereinigt und dann zur Trockne verdampft.

Es blieb eine klebrige Masse zurück, welche, mit etwas Aether behandelt, ein gelblich weisses Pulver lieferte. Dasselbe war vollständig unlöslich in Petroleumäther, Benzol und Aether, löste sich auch nicht klar in Alkohol und schmolz trübe bei 240°. Da es augenscheinlich noch nicht rein war, wurde es in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt.*

Es resultirte jetzt ein schneeweisses, leichtes Pulver, welches der Elementaranalyse zufolge die Zusammensetzung $(C_6\ H_5)_3\ Sb \begin{matrix} O\ H \\ O\ H \end{matrix}$ hatte.

0,220 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4513 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,123136 gr. Kohlenstoff und 0,0865 gr. Wasser, entsprechend 0,009611 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_6\ H_5)_3\ Sb\ O\ H_2$:		Gefunden:
C	56,10	55,96 pCt.
H	4,41	4,36 „

Das Triphenylstibinhydroxyd ist leicht löslich in Alkohol, etwas in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt; der Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Durch Salzsäure wird es in die betreffende Haloidverbindung übergeführt. Mit Salpetersäure erwärmt, löst es sich auf und beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Triphenylstibinoxyd in glänzenden Blättchen heraus; das Salz schmilzt bei 156°, löst sich leicht in Alkohol und kann aus diesem umkrystallisirt werden. Auch in ziemlich conc. Schwefelsäure ist das Oxyd löslich; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das schwefelsaure Triphenyl-

---

* Anmerkung. Vielleicht enthielt das Rohprodukt ein saures Salz $(C_6\ H_5)_3\ Sb \begin{matrix} O\ H \\ O\ K. \end{matrix}$

stibinoxyd in Flocken aus, die einen sehr hohen Schmelzpunkt haben.

Auffallenderweise hatten alle Versuche, zu einem Triphenylstibinsulfid zu gelangen, ein negatives Resultat. Anfangs versuchte ich die Darstellung durch Erhitzen von gelben Schwefelammonium mit in Alkohol gelöstem Triphenylstibin; mit Salzsäure behandelt, schieden sich auch glänzende Blättchen aus, welche sich aber bei der Untersuchung als Triphenylstibin auswiesen; ebenso misslang der Versuch, durch Kochen von Schwefelnatrium mit Triphenylstibindichlorid das Sulfid darzustellen. Beim Schmelzen des Stibins mit Schwefel und Lösen in Alkohol wurden auch glänzende Nadeln erhalten; dieselben bestanden aber nicht aus Triphenylstibindisulfid, sondern aus reinem Schwefel. Auch fand keine Bildung von Sulfid statt, als Triphenylstibindichlorid in alkoholischer Lösung mit Schwefelsilber im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde. Da vielleicht das Erwärmen Schuld sein konnte, dass eine Reduktion zu Stibin vor sich ging, brachte ich als letzten Versuch Triphenylstibindichlorid in Alkohol gelöst mit Schwefelammon zusammen und liess das Gemisch längere Zeit in der Kälte stehen; zuerst schied sich Triphenylstibin in Blättchen aus und später Schwefel in Nadeln.

Einwirkung von Jodmethyl auf Triphenylstibin.

Um eventuell zu dem entsprechenden Additionsprodukt zu gelangen, wurde Jodmethyl, etwas überschüssig, mit Triphenylstibin im Glasrohr eingeschlossen, zunächst im Wasserbade erhitzt; da sich hier keine Veränderung zeigte, wurde die Temperatur bis 150° und schliesslich auf 200° gesteigert. Jetzt hatte sich eine krystallinische, ziegelrote Masse abgeschieden, durchtränkt von einer schmierigen, dicken Flüssigkeit; beim Oeffnen des Rohres strömte unter Druck ein brennbares Gas aus. Nachdem die überstehende, das im Ueberschuss zugesetzte Jodmethyl enthaltende Flüssigkeit abgegossen war, wurde versucht, durch Umkrystallisiren die zurückbleibende rote Masse zu reinigen und namentlich von der anhängenden öligen, unangenehm riechenden Flüssigkeit zu befreien; dabei zeigte es sich, dass dieselbe in keinem der bekannten Lösungsmittel irgend

nennenswert löslich war; indessen wurden mit Eisessig behandelt die anhaftenden Bestandteile weggenommen und als Produkt hinterblieb ein ziegelrotes, glänzendes Pulver. Die vorgenommenen Analysen zeigten, dass nicht ein erwartetes Monomethyltriphenylstiboniumjodid gebildet war, sondern ein noch irgendwie verunreinigtes, polymeres Trimethylstibinjodid. Landolt* hat dasselbe seiner Zeit auch erhalten und sagt darüber:

„Wird Stibmethyljodid im Kohlensäurestrom nach und nach erhitzt, so beginnt dasselbe schon unter 100° sich gelb zu färben; bei 107° schmilzt es und verwandelt sich unter Aufblähen in eine feste orangerothe Masse, während zugleich gelbe, sehr unangenehm riechende Tropfen sich verflüchtigen, die an der Luft allmälig fest werden. Der orangerothe Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; es entsteht derselbe auch, wenn eine alkoholische oder wässrige Lösung von Stibmethyljodid längere Zeit erwärmt wird. Die Analysen dieser Substanzen gaben keine übereinstimmende Zahlen."

Die Analyse ergab:

1. 0,2915 gr. Substanz gaben mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale verbrannt 0,0745 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,020318 gr. Kohlenstoff und 0,046 gr. Wasser, entsprechend 0,005111 gr. Wasserstoff.
2. 0,3705 gr. Substanz gaben verbrannt 0,108 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,029454 gr. Kohlenstoff und 0,065 gr. Wasser, entsprechend 0,007222 gr. Wasserstoff.

Die Jodbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz mit Natronlauge versetzt wurde; hierin wird erstere zunächst weiss, bildet augenscheinlich Oxyd und löst sich beim Erwärmen auf; mit Salpetersäure versetzt bildet sich anfangs ein weisser flockiger Niederschlag, der sich aber im Ueberschuss wieder löst; dann wurde mit salpetersaurem Silber gefüllt und als Jodsilber gewogen.

0,2875 gr. Substanz gaben 0,3080 gr. Jodsilber, entsprechend 0,166451 gr. Jod.

* J. pr. Chem. 84 S. 336.

Berechnet für $(C H_3)_3 Sb J_2$:		Gefunden:	
		1	2
C	8,59	6,97	7,94 pCt.
H	2,14	1,75	1,94 „
J	60,62	57,89	— „
Sb	28,63	—	— „

Die von der eben beschriebenen Substanz abgegossene Flüssigkeit wurde alsdann der Destillation unterworfen; beinahe die ganze Menge destillirte gegen 190° über und erwies sich als Jodbenzol; demnach war der Prozess wahrscheinlich nach folgender Gleichung verlaufen:

$$5\ C H_3 J + (C_6 H_5)_3 Sb = 3\ C_6 H_5 J Cl + (C H_3)_3 Sb J_2 + C_2 H_6,$$

das gebildete Trimethylstibinjodid war aber bei der angewandten Temperatur in die beschriebene orangerote Masse übergegangen.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Triphenylstibin.

Da es nicht unwahrscheinlich war, durch Einschliessen von Zinkmethyl mit Triphenylstibin in entsprechenden Verhältnissen Zinkphenyl oder vielleicht ein Methylphenylstibin zu erhalten, wurde ein Gemisch der beiden Substanzen im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Schon nach einigen Stunden hatte sich die vorher klare, dünne Flüssigkeit in einen zähen, dicken Syrup verwandelt; mit Aether behandelt fand eine lebhafte Einwirkung statt, worauf die Masse ganz pulvrig wurde. Dieselbe löste sich grösstenteils in Wasser sowohl, als Alkohol und es krystallisirten sofort weisse Nadeln heraus, welche der Analyse zufolge aus Tetramethylstiboniumjodid $(C H_3)_4 Sb J$ bestanden;

0,189 gr. Substanz gab 0,1445 gr. Jodsilber, entsprechend 0,077548 gr. Jod.

Berechnet für $(C H_3)_4 Sb J$:	Gefunden:
J 41,36	41,02 pCt.

Da das angewandte Triphenylstibin rein war, konnte das Jod nur von dem käuflichen Zinkmethyl herrühren, es stellte sich auch heraus, dass das Zinkmethyl sehr mit

Jodmethyl verunreinigt war. Der Vorgang war offenbar nach folgender Gleichung verlaufen:

$$8\ C\ H_3\ J + 6\ Zn\ (C\ H_3)_2 + 2\ (C_6\ H_5)_3\ Sb =$$
$$6\ Zn\ J\ C\ H_3 + 2\ (C\ H_3)_4\ Sb\ J + 6\ C_6\ H_5\ C\ H_3.$$

Durch Behandlung mit dem wasserhaltigen Aether hatte sich das Jodzinkmethyl in basisches Zinkjodid umgesetzt. Da ein käufliches Zinkmethyl nicht frei von Jod zu erhalten war, stellte ich mir selbst solches dar, wobei die Metode von Gladstone und Tribe (Anwendung einer wirksamen Mischung von einem Teil Kupferpulver und neun Teilen Zinkpulver) gute Dienste leistete. Das vollkommen reine Zinkmethyl wurde mit Triphenylstibin zuerst auf 120° erhitzt, dann auf 200°. Bei ersterer Temperatur war fast keine Umsetzung eingetreten, bei letzterer allerdings Einwirkung erfolgt, doch konnte ein Zinkphenyl nicht isolirt werden. Bei der fraktionirten Destillation des Röhreninhaltes wurde neben etwas der unveränderten Substanzen Benzol und Toluol erhalten; ein Gemisch von metallischem Zink und Antimon blieb im Rückstand. Die Bildung von Benzol findet in einer weitgehenden Zersetzung ihre Erklärung; das Toluol kann dagegen durch einfache Umsetzung entstanden sein, entsprechend der Gleichung:

$$2\ (C_6\ H_5)_3\ Sb + 3\ Zn\ (C\ H_3)_2 = 6\ C_6\ H_5\ C\ H_3 +$$
$$2\ Sb + 3\ Zn.$$

Diphenylantimon-Verbindungen.

Da die Umsetzung von Triphenylarsin und Arsenchlorür zu Mono- und Diphenylarsen-Verbindungen ohne Schwierigkeit vor sich gegangen war, so liess sich auch erwarten, dass sich das Triphenylstibin ähnlich verhalten werde, dass also die Bildung von Diphenylstibinchlorür stattfinden würde nach der Formel:

$$Sb\,Cl_3 + 2\,(C_6\,H_5)_3\,Sb = 3\,(C_6\,H_5)_2\,Sb\,Cl.$$

Es wurde deshalb Triphenylstibin mit entsprechender Menge Antimontrichlorid eingeschlossen und auf 300° erhitzt: es resultirte eine schwarze Masse, welche zunächst mit Salzsäure behandelt wurde, um überschüssiges Antimonchlorid zu entfernen; der Rückstand war teilweise in Alkohol leicht löslich und beim Verdunsten blieben weisse Nadeln zurück, welche aber dem Schmelzpunkt und anderen bekannten Eigenschaften nach aus Diphenyl bestanden. Die Temperatur war vielleicht zu hoch gestiegen, denn es war ausserdem noch im Rückstande Antimonchlorid, metallisches Antimon und Kohle; deshalb wurde der Versuch noch einmal wiederholt, indem Triphenylstibin und Antimontrichlorid in einem mit langem Glasrohr versehenen Kölbchen im Sandbade erhitzt wurden; diesmal trat gar keine Veränderung ein. Also war die Darstellung der Diphenylantimonverbindungen auf andere Weise zu versuchen. Wie ich schon erwähnt habe, gibt Triphenylstibin mit Quecksilberchlorid, beides in alkoholischer Lösung, einen krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol, wenn auch schwer, löslich, daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt; bei der Analyse stellte sich heraus, dass dieses nicht eine Doppelverbindung von Triphenylstibin- und Quecksilberchlorid war, sondern dass sich Quecksilbermonophenylchlorid gebildet hatte. Es lag jetzt die Vermuthung nahe, dass in der Lösung Diphenylstibinchlorid enthalten sei, und dass bei Anwendung von zwei Molecülen Quecksilberchlorid sich Monophenylstibinchlorid bilde,

während drei Mol. Quecksilberchlorid mit einem Mol. Triphenylstibin Quecksilbermonophenylchlorid und Antimonchlorid liefern müsse, gemäss den Gleichungen:

1. $(C_6 H_5)_3 Sb + Hg Cl_2 = C_6 H_5 Hg Cl + (C_6 H_5)_2 Sb Cl$,
2. $(C_6 H_5)_3 Sb + 2 Hg Cl_2 = 2 (C_6 H_5 Hg Cl) + C_6 H_5 Sb Cl_2$,
3. $(C_6 H_5)_3 Sb + 3 Hg Cl_2 = 3 (C_6 H_5 Hg Cl) + Sb Cl_3$.

Um dieses zu constatiren, wurde ein Mol. Quecksilberchlorid mit einem Mol. Triphenylstibin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, die vom Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirte Flüssigkeit vom Alkohol befreit und die zurückbleibende ölige Flüssigkeit mit Petroleumäther behandelt. Das überschüssige Stibin wurde hierdurch entfernt und der Rückstand wurde fest; derselbe wurde mit Aether übergossen und der hierin lösliche Teil mit Tierkohle entfärbt. Beim Verdunsten krystallisirten lange Nadeln heraus, welche aber analysirt keine Zahlen für Diphenylstibinchlorid lieferten, sondern sich als Triphenylstibindichlorid auswiesen; nebenbei hatte sich Antimonchlorid gebildet und im Niederschlag war neben Quecksilbermonophenylchlorid auch Calomel enthalten. Es war demnach die Reaktion wesentlich nach Gleichung 3 verlaufen und nur $^1/_3$ der angewandten Menge Triphenylstibin umgesetzt. Die Bildung von Triphenylstibinchlorid erklärt sich durch Reduktion von Quecksilberchlorid:

$$2 Hg Cl_2 + (C_6 H_5)_3 Sb = Hg_2 Cl_2 + (C_6 H_5)_3 Sb Cl_2.$$

Auch als zwei Mol. Quecksilberchlorid auf ein Mol. Triphenylstibin angewandt wurden, blieb ein Teil des letzteren unverändert und es bildete sich wieder Antimonchlorid neben Triphenylstibindichlorid.

Der in Aether unlösliche Rückstand war mit Salzsäure erwärmt worden; beim Erkalten schieden sich Nadeln aus, welche an die beim Ausziehen des rohen Triphenylstibins mit erwärmter Salzsäure erhaltene schon erwähnte Verbindung erinnerten und die in der Tat aus Diphenylstibin-

chlorid bestanden; ihre Menge war jedoch sehr gering. Es blieb zur Darstellung von Diphenylstibinchlorid daher nur übrig, die Menge desselben bei der Darstellung von Triphenylstibin zu vergrössern, was vielleicht durch Anwendung geringer Mengen von Natrium möglich war. Zu diesem Zweck brachte ich 110 gr. Brombenzol und die entsprechende Menge Antimonchlorid mit 30 gr. Natrium und entsprechender Menge Benzol zusammen. Nachdem die Reaktion beendet und das Benzol teilweise abdestillirt war, schied sich eine Menge eines weissen Pulvers aus, welches zum grössten Teil in Natronlauge löslich war und durch Essigsäure wieder ausgefüllt wurde; zur Analyse wurde es nochmals in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt.

1. 0.2825 gr. Substanz gaben verbrannt mit Kupferoxyd 0,4065 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,11086 gr. Kohlenstoff und 0,0675 gr. Wasser, entsprechend 0,007544 gr. Wasserstoff.
2. 0,1475 gr. Substanz gaben beim Verbrennen 0,2070 Kohlensäure, entsprechend 0,056454 gr. Kohlenstoff und 0,0435 gr. Wasser, entsprechend 0,004833 gr. Wasserstoff.

Diese Analysen würden auf diphenylstibinsaures Natron hinweisen.

Berechnet für $(C_6 H_5)_2 Sb (O Na)_2$:	Gefunden:		
	1	2	
C 39,06	39,17	38,90	pCt.
H 2,98	2,67	3,27	„

Da indessen die dieser Formel entsprechende Menge von Natrium nicht nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlicher, dass die analysirte Substanz Diphenylstibinsäure, verunreinigt mit Oxyd war. Mit Salzsäure erhitzt, ging sie über in das schon mehrfach erwähnte Chlorid, welches einer Analyse zufolge sich auswies als

Diphenylstibintrichlorid $(C_6 H_5)_2 Sb Cl_3$.

0,1645 gr. Substanz gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2185 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0590 gr. Kohlenstoff und 0,0444 gr. Wasser, entsprechend 0,004933 gr. Wasserstoff.

0,2590 gr. Substanz gaben 0,2825 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,069886 gr. Chlor.

Berechnet für $(C_6 H_5)_2 Sb Cl_3 + H_2 O$:		Gefunden:	
C	36,13	36,22	pCt.
H	3,01	2,99	„
Cl	26,72	26,98	„
Sb	30,11	—	„

Am besten lassen sich grössere Mengen dieses Clorides erhalten, indem man das unter Anwendung von wenig Natrium erhaltene rohe Triphenylstibin mit alkoholischer Salzsäure behandelt, filtrirt, den Alkohol im Wasserbade abdestillirt und den öligen Rückstand wiederholt mit wässriger Salzsäure auskocht. Aus dem Filtrat krystallisirt dann das Chlorid beim Erkalten in langen, sehr glänzenden Nadeln, die mit verdünnter Salzsäure, nicht mit Wasser, gewaschen und dann an der Luft getrocknet werden. Das Diphenylstibintrichlorid gibt beim Erhitzen Wasser ab, das etwas sauer reagirt; der Rückstand schmilzt bei 180°. Bei etwa 100° im offenen Gläschen getrocknet, verliert es anfangs ein Mol. Wasser; nachher nimmt es aber noch fortwährend, wenn auch langsamer, ab, da die Substanz selbst etwas flüchtig ist.

Substanz	bei	1.	Wägung	0,8025 gr.	Abnahme:
„	„	2.	„	0,7610 „	0,0415
„	„	3.	„	0,7590 „	0,0020
„	„	4.	„	0,7570 „	0,0020
„	„	5.	„	0,7460 „	0,0110
„	„	6.	„	0,7355 „	0,0105

Diphenylstibinsäure $(C_6 H_5)_2 Sb O O H$.

Diese Verbindung wird aus einer Lösung von Diphenylstibintrichlorid in Alkohol mit Zusatz von Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt; sie bildet getrocknet ein weisses Pulver, welches im Röhrchen schnell erhitzt, klar schmilzt. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes langsam erhitzt, verändert sie sich bei 250°; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung eines weissen Anfluges; möglich, dass sie durch langsames Erhitzen Wasser verliert und das Anhydrid unschmelzbar zurückbleibt.

Die Diphenylstibinsäure ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, kohlensaurem Natron, Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther, löslich aber in Natronlauge und in Eisessig.

Die Analyse ergab:

0,200 gr. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,342 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,083272 gr. Kohlenstoff und 0,0555 gr. Wasser, entsprechend 0,006166 gr. Wasserstoff.

Berechnet $(C_6 H_5)_2$ Sb O O H:	Gefunden:
C 46,90	46,63 pCt.
H 3,58	3,08 „

Tritolylstibin $(C_7 H_7)_3$ Sb.

Bromtoluol (durch Bromiren von Toluol erhalten), Antimonchlorür, Natrium und Benzol in entsprechenden Verhältnissen zusammengebracht, liefern nach normal verlaufender Reaktion das Tritolylstibin, welches aber, wie beim Tritolylphosphin und Tritolylarsin, ein dickes Oel darstellte, das auch nach längerem Stehen nicht fest werden wollte. Um es wenigstens in seinen Additionsprodukten analysiren zu können, wurde es übergeführt in das

Tritolylstibindibromid $(C_7 H_7)_3$ Sb Br_2,

und zwar durch Auflösen in Eisessig und allmälige Zugabe von Brom; nach lebhafter Reaktion scheidet sich anfangs auch eine ölige Schicht aus, welche aber sehr bald fest wird und herausgenommen und getrocknet, aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt werden kann.

Es ist leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt differirte fortwährend, durch öfteres Umkrystallisiren stieg derselbe bis auf 188°, davon herrührend, dass, da ein Gemenge von Para- und Orthobromtoluol angewandt war, sich auch ein Para- und Ortho-Tritolylstibindibromid gebildet hatte.

Eine Analyse ergab:

0,267 gr. Substanz verbrannt mit chromsaurem Blei gaben 0,4420 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,120545 gr.

Kohlenstoff und 0,0935 gr. Wasser, entsprechend 0,010388 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_7\ H_7)_3\ Sb\ Br_2$:		Gefunden:
C	45,56	45,14 pCt.
H	3,79	3,89 „
Sb	21,69	— „
Br	28,93	— „

Tritolylstibinhydroxyd $(C_7\ H_7)_3\ Sb\ (O\ H)_2$.

Das Tritolylstibindibromid wurde, ebenso wie die betreffende Phenylverbindung, durch Kochen mit alkoholischem Kali in das Oxyd übergeführt; beim Behandeln mit Essigsäure und Ausfällen mit Wasser trat aber wieder die Eigenschaft der Tolylverbindungen auf, es blieb ölig; deshalb wurde es durch Kochen mit Salzsäure übergeführt in das

Tritolylstibindichlorid $(C_7\ H_7)_3\ Sb\ Cl_2$,

welches ausserdem auch erhalten werden kann durch Auflösen des Tritolylstibins in Aether und Einleiten von Chlor; es fällt dann sofort das Chlorid als weisses Pulver heraus, welches aus Alkohol umkrystallisirt, in Nadeln erhalten wird, die allerdings nicht so gross und schön werden, wie das aus Alkohol krystallisirte Triphenylstibindichlorid; wie denn überhaupt die Tolylverbindungen kein so grosses Krystallisationsvermögen besitzen, als die entsprechenden phenylirten Stibine. Der Schmelzpunkt variirte aus dem beim Bromid angegebenen Grunde zwischen 186—201°; in Alkohol und Aether ist es schwer löslich, leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab:

0,2145 gr. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,4225 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,115227 gr. Kohlenstoff und 0,085 gr. Wasser, entsprechend 0,009444 gr. Wasserstoff.

Berechnet für $(C_7\ H_7)_3\ Sb\ Cl_2$:		Gefunden:
C	54,31	53,71 pCt.
H	4,52	4,40 „
Sb	25,85	— „
Cl	15,32	— „

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass sich die von mir angewandte Reaktion, durch welche ich zu Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin gelangte, jedenfalls auch auf andere Körper, wie beispielsweise Bor, Wismuth und Silicium ausdehnen lässt und dass auch aromatische Metallverbindungen auf diese Weise erhalten werden können. So lieferte Quecksilberchlorid, Brombenzol und Natrium in berechneter Menge, verdünnt mit Benzol, Quecksilberdiphenyl, wenn auch nur in geringer Menge.